

**Fluoro-m-phenylenediamine derivatives and compositions for the oxidative dyeing of hair**

**Publication number:** DE3724642  
**Publication date:** 1989-02-02  
**Inventor:** BRAUN HANS-JUERGEN DR (CH); MAGER HERBERT DR (CH); KONRAD EUGEN (DE)  
**Applicant:** WELLA AG (DE)  
**Classification:**  
- **international:** (IPC1-7): A61K7/13; C07C87/62; C07C91/06; C07C93/04  
- **European:** A61K7/13D  
**Application number:** DE19873724642 19870725  
**Priority number(s):** DE19873724642 19870725

**Report a data error here**

**Abstract of DE3724642**

Fluoro-m-phenylenediamine derivatives of the general formula (I) in which R has the meaning (C1-C4)-alkyl, (C2-C4)-hydroxyalkyl, (C3-C4)-dihydroxyalkyl or (C1-C4)-alkoxyalkyl, and compositions for the oxidative dyeing of hair based on a developer substance/coupler substance combination containing a compound of the formula (I) as the coupler substance. The novel coupler substances of the formula (I) in combination with developer substances such as p-phenylenediamine or its derivatives make possible more intense and more stable blue colorations than with m-phenylenediamine and in combination with developer substances such as p-aminophenol or its derivatives more intense red colorations than with m-phenylenediamine.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND

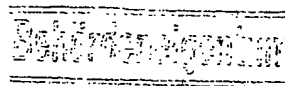


DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 37 24 642 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 37 24 642.9  
㉑ Anmeldetag: 25. 7. 87  
㉒ Offenlegungstag: 2. 2. 89

⑥ Int. Cl. 4:  
**C 07 C 91/06**  
C 07 C 87/62  
C 07 C 93/04  
A 61 K 7/13  
// C 01 B 15/01,  
D 06 P 1/32



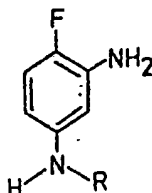
DE 37 24 642 A 1

㉑ Anmelder:  
Wella AG, 6100 Darmstadt, DE

㉒ Erfinder:  
Braun, Hans-Jürgen, Dr., Albligen, CH; Mager,  
Herbert, Dr., Freiburg/Fribourg, CH; Konrad, Eugen,  
6100 Darmstadt, DE

⑤4 Fluor-m-phenylendiaminderivate sowie Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren

Fluor-m-phenylendiaminderivate der allgemeinen Formel  
(I)



(I),

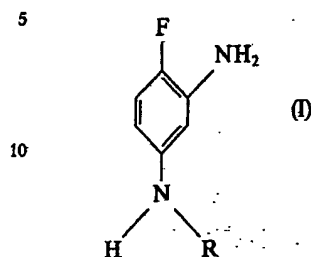
worin R die Bedeutung (C1-C4)-Alkyl, (C2-C4)-Hydroxyalkyl, (C3-C4)-Dihydroxyalkyl oder (C1-C4)-Alkoxyalkyl hat, sowie Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination mit einem Gehalt an einer Verbindung der Formel (I) als Kupplersubstanz.

Die neuen Kupplersubstanzen der Formel (I) ermöglichen in Kombination mit Entwicklersubstanzen wie p-Phenylendiamin oder dessen Derivaten intensivere und stabilere Blaufärbungen als mit m-Phenylendiamin und in Kombination mit Entwicklersubstanzen wie p-Amino-phenol oder dessen Derivaten intensivere Rotfärbungen als mit m-Phenylendiamin.

DE 37 24 642 A 1

## Patentansprüche

## 1. Fluor-m-phenylendiaminderivat der allgemeinen Formel (I)



worin R die Bedeutung (C1—C4)-Alkyl, (C2—C4)-Hydroxyalkyl, (C3—C4)-Dihydroxyalkyl oder (C1—C4)-Alkoxyalkyl hat.

2. 2-Fluor-5-(methylamino)-anilin

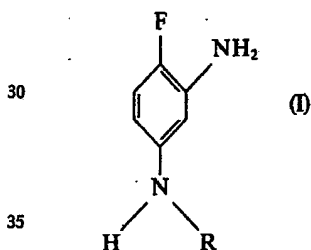
3. 5-(Ethylamino)-2-fluor-anilin

4. 2-Fluor-5-((2'-methoxyethyl)amino)-anilin

5. 2-Fluor-5-((2'-hydroxyethyl)amino)-anilin

6. 2-Fluor-5-((3'-hydroxypropyl)amino)-anilin

7. Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, dadurch gekennzeichnet, daß es als Kupplersubstanz ein Fluor-m-phenylendiaminderivat der allgemeinen Formel (I)



worin R die Bedeutung (C1—C4)-Alkyl, (C2—C4)-Hydroxyalkyl, (C3—C4)-Dihydroxyalkyl oder (C1—C4)-Alkoxyalkyl hat, oder dessen physiologisch verträgliches, wasserlösliches Salz enthält.

8. Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Kupplersubstanz der Formel (I) ausgewählt ist aus 2-Fluor-5-(methylamino)-anilin, 5-Ethylamino-2-fluor-anilin, 2-Fluor-5-((2'-methoxyethyl)amino)-anilin, 2-Fluor-5-((2'-hydroxyethyl)amino)-anilin, 2-Fluor-5-((3'-hydroxypropyl)amino)-anilin.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Kupplersubstanz der Formel (I) in einer Menge von 0,01 bis 4,0 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,02 bis 2,0 Gewichtsprozent, enthalten ist.

10. Mittel nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Entwicklersubstanzen 1,4-Diamino-benzol, 2,5-Diamino-toluol, 2,5-Diamino-anisol, 4-Amino-phenol, 2,5-Diamino-benzylalkohol, 2-(2',5'-Diamino-phenyl)-ethanol, 4-Amino-3-methyl-phenol oder Tetraaminopyromidin enthalten ist.

11. Mittel nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Kupplersubstanzen Resorcin, 4-Chlor-resorcin, 4,6-Dichlor-resorcin, 2-Methyl-resorcin, 3-Amino-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 4-Hydroxy-indol, 5-Hydroxy-benzodioxol-(1,3), 5-Amino-benzodioxol-(1,3), 5-((2'-Hydroxyethyl)amino)-benzodioxol-(1,3), 2,4-Dihydroxy-anisol oder 2,4-Dihydroxy-phenoxyethanol enthalten ist.

12. Mittel nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge der darin enthaltenen Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination 0,1 bis 6,0 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,5 bis 3,0 Gewichtsprozent, beträgt.

13. Mittel nach einem der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens einen der direkt auf das Haar aufziehenden Farbstoff Diamant Fuchsine (C.I. 42 510), Leather Ruby HF (C.I. 42 520), 2-((2'-Hydroxyethyl)amino)-4,6-dinitro-phenol, 4-((2'-Hydroxy-ethyl)amino)-2-nitro-anilin, 2-Amino-4-nitro-phenol, Acid Brown 4 (C.I. 14 805), Acid Blue 135 (C.I. 13 385), Disperse Violet 4 (C.I. 61 105), Disperse Blue 1 (C.I. 54 500), Disperse Red 15 (C.I. 60 710) oder Disperse Violet 1 (C.I. 61 100) enthält.

14. Mittel nach einem der Ansprüche 7 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß es 2-Amino-5-methyl-phenol, 2-Amino-6-methyl-phenol oder 2-Amino-5-ethoxy-phenol enthält.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue Fluor-m-phenylendiaminderivate sowie Mittel zur oxidativen Färbung von Haa-

ren mit einem Gehalt an Fluor-m-phenylendiaminderivaten.

In der Haarfärbep Praxis haben die Oxidationsstoffe eine wesentliche Bedeutung erlangt. Hierbei werden die Farbstoffe durch oxidative Kupplung von Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen im Haarschaft erzeugt. Dies führt zur sehr intensiven Haarfärbungen mit sehr guter Farbestabilität. Außerdem können durch die Kombination geeigneter Entwickler- und Kupplersubstanzen unterschiedliche Farbnuancen erzeugt werden.

Als Entwicklersubstanzen werden üblicherweise 1,4-Diamino-benzol, 2,5-Diamino-toluol, 2,5-Diamino-anisol sowie 4-Amino-phenol verwendet. Eine gewisse Bedeutung haben auch 2,5-Diamino-benzylalkohol 2-(2',5'-Diaminophenyl)-ethanol und 3-Methyl-4-amino-phenol erlangt.

Diese Entwicklersubstanzen ergeben mit geeigneten Kupplersubstanzen unter Einwirkung eines Oxidationsmittels die Haarfärbungen. So erhält man beispielsweise mit den Kupplersubstanzen Resorcin, 2-Methyl-resorcin oder 4-Chlor-resorcin naturblond bis hellbraun gefärbte Haare.

Durch die Kombination der Entwicklersubstanz 1,4-Diaminobenzol mit der Kupplersubstanz 5-Amino-2-methyl-phenol beziehungsweise durch die Kombination der Entwicklersubstanz 4-Amino-phenol mit der Kupplersubstanz m-Phenyldiamin sind auch rote Haarfärbungen erhältlich.

In der Haarfärbep Praxis werden fast immer Gemische aus mehreren Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen verwendet, um Haarfärbungen in unterschiedlichen Farbnuancen zu erhalten. Für die Erzeugung von dunklen Naturtönen oder blondaschigen Farbtönen ist die Verwendung einer blaufärbenden Kupplersubstanz, wie zum Beispiel m-Phenyldiamin, unerlässlich.

Blaufärbungen, welche mit m-Phenyldiamin als Kupplersubstanz hergestellt werden, sind jedoch auch ohne die Einwirkung von Licht wenig stabil und verschleichen bereits nach 4 bis 6 Wochen nach Rostbraun. Dieser Nachteil macht es unmöglich, m-Phenyldiamin als Kupplersubstanz in hochwertigen Haarfärbemitteln einzusetzen.

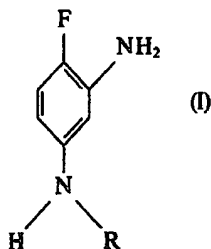
Es wurden bereits einige Versuche unternommen, den großen Nachteil des m-Phenyldiamins als Kupplersubstanz zu beheben.

So ist aus der DE-OS 14 92 167 bekannt, 2,4-Diamino-fluor-benzol als Kupplersubstanz in Mitteln zur oxidativen Färbung von Haaren einzusetzen. Die mit 2,4-Diamino-fluor-benzol erzielten Färbungen sind jedoch nicht genügend farbstabil.

Weiterhin sind aus der DE-OS 30 45 959 N-Hydroxyalkylierte m-Phenyldiamine bekannt, welche als blaufärbende Kupplersubstanzen in Mitteln zur oxidativen Färbung von Haaren eingesetzt werden. Die mit den dort beschriebenen Verbindungen erzielbaren Färbungen sind jedoch ebenfalls nicht genügend farbstabil.

Es bestand daher die Aufgabe, eine Kupplersubstanz für den Einsatz in Mitteln zur oxidativen Färbung von Haaren zur Verfügung zu stellen, welche in Kombination mit Entwicklersubstanzen wie p-Phenyldiamin oder dessen Derivaten eine gleichgute Blaufärbung wie mit m-Phenyldiamin ermöglicht, wobei die Färbung, auch ohne Einwirkung von Licht, mindestens 2 Monate farbstabil sein soll, sowie welche in Kombination mit Entwicklersubstanzen wie 4-Amino-phenol eine intensive Rotfärbung als m-Phenyldiamin ermöglicht.

Hierzu wurde gefunden, daß ein Fluor-m-phenylendiaminderivat der allgemeinen Formel (I)



worin R die Bedeutung (C1—C4)-Alkyl, (C2—C4)-Hydroxyalkyl, (C3—C4)-Dihydroxyalkyl oder (C1—C4)-Alkoxyalkyl hat, die gestellte Aufgabe in hervorragender Weise löst.

Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I) sind 2-Fluor-5-(methylamino)-anilin, 5-(Ethylamino)-2-fluor-anilin, 2-Fluor-5-(2'-methoxyethylamino)-anilin, 2-Fluor-5-((2'-hydroxyethyl)amino)-anilin und 2-Fluor-5-((3'-hydroxypropyl)amino)-anilin.

Mit den Verbindungen der Formel (I) lassen sich, in Kombination mit Entwicklersubstanzen wie p-Phenyldiamin und dessen Derivaten intensiv blaue Haarfärbungen herstellen, welche auch ohne die Einwirkung von Licht mindestens 2 Monate lang stabil sind. Dagegen sind entsprechende, mit m-Phenyldiamin als Kupplersubstanz hergestellte Färbungen, innerhalb von 4—8 Wochen vollständig von Blau nach Rostbraun umgeschlagen.

Die neuen Verbindungen färben die Haare zudem mit einem farbsatteren Ton als m-Phenyldiamin.

Dieses Verhalten ist überraschend, da bei am Aminstickstoff substituierten Kupplersubstanzen im Vergleich zur unsubstituierten Kupplersubstanz meist eine Abschwächung der Farbtintensität erfolgt.

Weiterhin wurde gefunden, daß mit den neuen Verbindungen als Kupplersubstanz und Entwicklersubstanzen wie 4-Aminophenol und 4-Amino-m-kresol intensive Rottöne erhalten werden, welche farbsatter sind als entsprechende, mit m-Phenyldiamin als Kupplersubstanz erzielbare Färbungen.

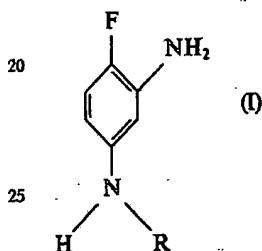
Somit stellen die neuen fluor-m-phenylendiaminderivate eine in färbetechnischer Hinsicht erheblich vorteilhaftere Alternative zu m-Phenyldiamin, welches zur Zeit noch häufig in Haarfärbemitteln eingesetzt wird, oder dessen in der Einleitung als Stand der Technik genannten Derivate dar.

Die Fluor-m-phenylendiaminderivate der allgemeinen Formel (I) lassen sich in einem allgemein anwendbaren Verfahren ausgehend von N-(4-Fluor-3-nitro-phenyl)-toluolsulfonsäureamid herstellen. Diese Verbindung wird

mit einem geeigneten Alkylierungsmittel in alkalischer Lösung umgesetzt. Geeignete Alkylierungsmittel sind beispielsweise Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Chlorethanol, 3-Chlor-1-propanol, 3-Chlor-1,2-propandiol oder die entsprechenden Brom- oder Jodderivate. Das so erhaltene N-Alkyl-N-(4-fluor-3-nitro-phenyl)-toluolsulfonsäureamid wird mit einer Mineralsäure, beispielsweise verdünnter Salzsäure, zu entsprechenden N-Alkyl-4-fluor-3-nitro-anilin gespalten, welches sodann zu den entsprechenden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) hydriert wird. Die Hydrierung wird in alkoholischer Lösung bei Raumtemperatur unter Zusatz eines Katalysators, beispielsweise Palladium oder Platin auf Aktivkohle, durchgeführt. Für die Darstellung von 2-Fluor-5-((2'-methoxyethyl)amino)-anilin ist es zweckmäßig, aus 4-Fluor-3-nitro-anilin und Methoxyacetylchlorid das N-(4'-Fluor-3'-nitro-phenyl)-2-methoxy-acetamid darzustellen, dieses sodann mit einem Gemisch aus Natriumborhydrid und Bortrifluorid zu reduzieren und anschließend das Reduktionsmittel 4-Fluor-N-(2'-methoxyethyl)-3-nitro-anilin zum 2-Fluor-5-((2'-methoxy-ethyl)amino)-anilin (Formel (I), R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>) zu hydrieren.

Die Fluor-m-phenylendiaminderivate der allgemeinen Formel (I) sind Kupplersubstanzen, die in Kombination mit geeigneten Entwicklersubstanzen zur Färbung von Haaren hervorragend geeignet sind.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, welches als Kupplersubstanz ein Fluor-m-phenylendiaminderivat der allgemeinen Formel (I)



worin R die Bedeutung (C1—C4)-Alkyl, (C2—C4)-Hydroxyalkyl, (C3—C4)-Dihydroxyalkyl oder (C1—C4)-Alkoxyalkyl hat, oder dessen physiologisch verträgliches, wasserlösliches Salz enthält.

Als physiologisch verträgliches, wasserlösliches Salz seien beispielsweise das Chlorid, das Sulfat, das Phosphat, das Acetat, das Propionat, das Lactat und das Citrat genannt.

Besonders geeignet für den Einsatz in Haarfärbemitteln sind die Verbindungen 2-Fluor-5-(methylamino)-anilin, 5-(Ethylamino)-2-fluor-anilin, 2-Fluor-5-((2'-methoxyethyl)amino)-anilin, 2-Fluor-5-((2'-hydroxyethyl)amino)-anilin, und 2-Fluor-5-((3'-hydroxypropyl)amino)-anilin, wobei die Verbindung 2-Fluor-5-((2'-hydroxyethyl)amino)-anilin nochmals bevorzugt ist.

In dem Haarfärbemittel soll die Kupplersubstanz der Formel (I) in einer Menge von etwa 0,01 bis 4,0 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,02 bis 2,0 Gewichtsprozent, enthalten sein.

Die Kupplersubstanz der Formel (I) wird im allgemeinen in etwa molarer Menge, bezogen auf die verwendeten Entwicklersubstanzen, eingesetzt. Wenn sich auch der äquimolare Einsatz als zweckmäßig erweist, so ist es doch nicht nachteilig, wenn die Kupplersubstanz in einem gewissen Überschuß oder Unterschluß zum Einsatz kommt. Es ist ferner nicht notwendig, daß die Entwicklerkomponente und die Kupplerkomponente einheitliche Produkte darstellen, vielmehr kann sowohl die Entwicklerkomponente ein Gemisch von bekannten Entwicklersubstanzen als auch die Kupplerkomponente ein Gemisch der erfindungsgemäßen Verbindung mit bekannten Kupplersubstanzen darstellen.

Von den bekannten Entwicklersubstanzen kommen als Bestandteil der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel vor allem 1,4-Diamino-benzol, 2,5-Diamino-toluol, 2,5-Diamino-anisol, 4-Amino-phenol, 2,5-Diamino-benzylalkohol, 2-(2',5'-Diamino-phenyl)-ethanol, 4-Amino-3-methyl-phenol und Tetramino-pyrimidin in Betracht.

Außerdem können in dem Haarfärbemittel zusätzlich bekannte Kupplersubstanzen, insbesondere Resorcin, 4-Chlor-resorcin, 4,6-Dichlor-resorcin, 2-Methyl-resorcin, 3-Amino-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 4-Hydroxy-indol, 5-Hydroxy-benzodioxol-(1,3), 5-Amino-benzodioxol-(1,3), 5-((2'-Hydroxyethyl)amino)benzodioxol-(1,3), 2,4-Dihydroxy-anisol und 2,4-Dihydroxy-phenoxyethanol, allein oder im Gemisch miteinander, enthalten sein.

Derartige zur Haarfärbung bekannte und übliche Oxidationsfarbstoffe sind unter anderem in dem Buch von E. Sagarin, "Cosmetics, Science and Technology", Interscience Publishers Inc., New York (1957), Seiten 503 ff. sowie in dem Buch von H. Janistyn, "Handbuch der Kosmetika und Riechstoffe" (1973), Seiten 338 ff. beschrieben.

Die Gesamtmenge der in dem beanspruchten Haarfärbemittel enthaltenen Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination soll etwa 0,1 bis 6,0 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,5 bis 3,0 Gewichtsprozent, betragen.

Zur Erzielung gewisser Farbnuancen können ferner auch übliche direktziehende Farbstoffe, beispielsweise Triphenylmethanfarbstoffe wie Diamond Fuchsine (C.I. 42 510) und Leather Ruby HF (C.I. 42 520), aromatische Nitrofarbstoffe wie zum Beispiel 2-(2'-Hydroxyethyl)amino)-4,6-dinitro-phenol, 4-((2'-Hydroxyethyl)amino)-2-nitro-anilin und 2-Amino-4-nitro-phenol, Azofarbstoffe wie zum Beispiel Acid Brown 4 (C.I. 14 805) und Acid Blue 135 (C.I. 13 385), Anthrachinonfarbstoffe wie zum Beispiel Disperse Violet 4 (C.I. 61 105), Disperse Blue 1 (C.I. 64 500), Disperse Red 15 (C.I. 60 710) oder Disperse Violet 1 (C.I. 61 100) enthalten sein.

Weitere geeignete direkt auf das Haar aufziehende Farbstoffe sind beispielsweise in dem Buch von J.C. Johnson, "Hair Dyes", Noyes Data Corp., Park Ridge, USA (1973), Seiten 3 bis 91 und 113 bis 139 (ISBN: 0-8155-0477-2) beschrieben.

Das neue Haarfärbemittel kann weiterhin auch mit sich selbst kuppelnde Farbstufen, wie zum Beispiel

2-Amino-5-methyl-phenol, 2-Amino-6-methyl-phenol und 2-Amino-5-ethoxy-phenol, enthalten.

Die Gesamtmenge der direktziehenden Farbstoffe und der selbstkuppelnden Farbvorstufen soll etwa 0,1 bis 3,0 Gewichtsprozent betragen.

Darüberhinaus können in dem Haarfärbemittel noch weitere für solche Mittel übliche Zusätze, beispielsweise Antioxidantien wie Ascorbinsäure oder Natriumsulfit, Parfümöle, Komplexbildner, Netzmittel, Emulgatoren, Verdicker, Pflegestoffe und andere, enthalten sein.

Die Zubereitungsform kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wäßrige oder wäßrig-alkoholische Lösung, sein. Die besonders bevorzugten Zubereitungsformen sind jedoch eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion.

Seine Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol und Isopropanol, sowie mehrwertige Alkohole wie Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol und Glycerin, weiterhin Netzmittel, oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie zum Beispiel Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Fettsäuretauride, Alkylsulfonate, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Fettsäureester, ferner Verdicker wie beispielsweise höhere Fettalkohole, Stärke, Polyacrylsäure, Cellulosederivate, Alginate, Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren sowie außerdem Pflegestoffe wie zum Beispiel Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothenensäure und Betain.

Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent, während die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Menge von etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent in den Zubereitungen enthalten sein können.

Je nach Zusammensetzung kann das erfindungsgemäße Haarfärbemittel schwach sauer, neutral oder alkalisch reagieren. Insbesondere weist es einen pH-Wert im alkalischen Bereich zwischen 8,0 und 11,5 auf, wobei die Einstellung vorzugsweise mit Ammoniak erfolgt. Es können aber auch organische Amine, zum Beispiel Monoethanolamin und Triethanolamin, oder auch anorganische Basen wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, Verwendung finden.

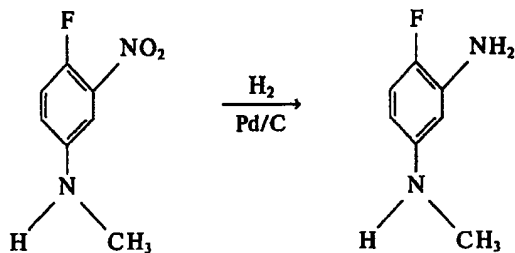
Bei dem Verfahren zur oxidativen Färbung von Haaren vermischt man das vorstehend beschriebene Haarfärbemittel, unmittelbar vor dem Gebrauch mit einem Oxidationsmittel und trägt eine für die Haarbehandlung ausreichende Menge, je nach Haarfülle, im allgemeinen etwa 50 bis 150 g, dieses Gemisches auf das Haar auf. Als Oxidationsmittel zur Entwicklung der Haarfärbung kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid, beispielsweise als 6prozentige wäßrige Lösung, beziehungsweise dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat in Form der 3 bis 12prozentigen wäßrigen Lösung, in Betracht. Wird eine 6prozentige Wasserstoffperoxidlösung als Oxidationsmittel verwendet, so beträgt das Gewichtsverhältnis zwischen Haarfärbemittel und Oxidationsmittel 5 : 1 bis 1 : 2, vorzugsweise jedoch 1 : 1. Größere Mengen an Oxidationsmittel werden vor allem bei höheren Farbstoffkonzentrationen im Haarfärbemittel oder wenn gleichzeitig eine stärkere Bleichung des Haares beabsichtigt ist, verwendet. Man läßt das Gemisch bei 15 bis 50 Grad Celsius etwa 10 bis 45 Minuten lang, vorzugsweise 30 Minuten lang, auf das Haar einwirken, spült sodann das Haar mit Wasser aus und trocknet. Gegebenenfalls wird im Anschluß an diese Spülung mit einem Shampoo gewaschen und eventuell mit einer schwachen physiologisch verträglichen organischen Säure, wie zum Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure, nachgespült. Sodann wird das Haar getrocknet.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf zu beschränken.

#### Herstellungsbeispiele

##### Beispiel 1

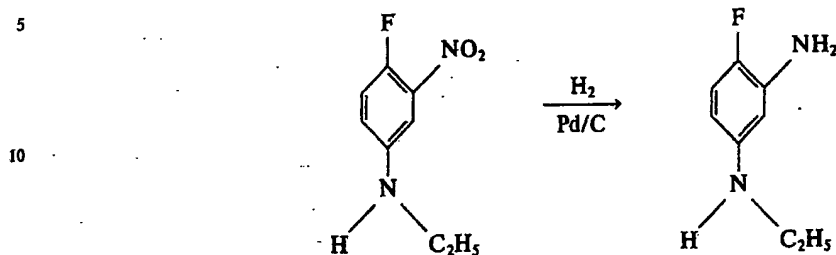
##### 2-Fluor-5-(methylamino)-anilin



0,5 g (3 mmol) 4-Fluor-3-nitro-N-methylanilin werden in 20 ml Ethanol mit 60 mg Palladium auf Aktivkohle (10prozentig) hydriert. Nach zwei Stunden wird vom Katalysator abfiltriert. Die Lösung wird zur Trockene eingedampft. Man erhält 0,3 g (2 mmol) eines braunen Öls.

## Beispiel 2

## 5-(Ethylamino)-2-fluor-anilin



3,0 g (16 mmol) N-Ethyl-4-fluor-3-nitro-anilin werden in 80 ml Ethanol unter Zusatz von 0,3 g Palladium auf Aktivkohle (10prozentig) innerhalb von fünf Stunden bei 50 Grad Celsius hydriert. Danach wird vom Katalysator abfiltriert, und anschließend das Ethanol abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wird im Kugelrohr destilliert. Bei 150 Grad Celsius/2 Pa geht ein weißes Produkt über, das zwischen 73 und 75 Grad Celsius schmilzt.

CHN-Analyse:  $C_8H_{11}FN_2$

berechnet: C 62,32, H 7,19, N 18,17.

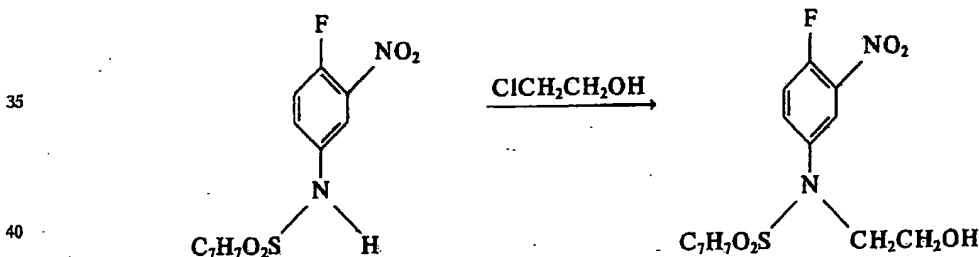
gefunden: C 62,34, H 7,18, N 18,11.

25

## Beispiel 3

## 2-Fluor-5-((2-hydroxyethyl)amino)-anilin

## 1. Stufe: N-(4-Fluor-3-nitro-phenyl)-N-(2'-hydroxyethyl)-toluolsulfonsäureamid



30,0 g (97 mmol) N-(4-Fluor-3-nitro-phenyl)-toluolsulfonsäureamid werden in 200 ml Natronlauge (0,5 N) gelöst und auf 60 Grad Celsius erwärmt. Bei dieser Temperatur werden 40,3 g (33,5 ml; 0,5 mol) Chlorethanol zugetropft. Der pH-Wert der Lösung wird durch tropfenweisen Zusatz von 30prozentiger Natronlauge bei einem Wert um 11 gehalten. Es scheidet sich nach und nach ein hellbeiger Niederschlag ab. Nach sechs Stunden Reaktionszeit wird abgekühlt. Das Produkt wird abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 30,6 g (86 mmol; 89 Prozent der Theorie) eines beigen, kristallinen Produkts mit einem Schmelzpunkt von 112–113 Grad Celsius.

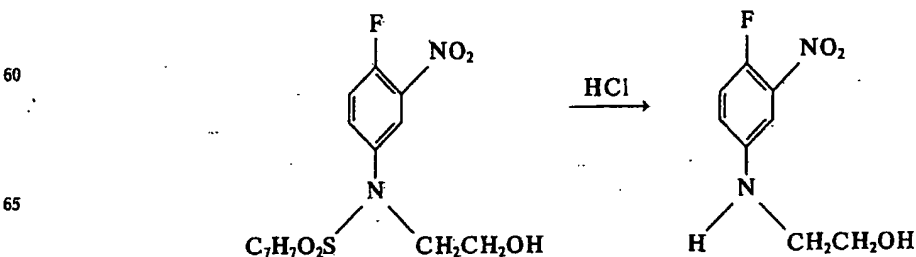
CHN-Analyse:  $C_{15}H_{15}FN_2O_5S$

berechnet: C 50,84, H 4,27, N 7,91.

gefunden: C 50,79, H 4,61, N 7,81.

55

## 2. Stufe: 4-Fluor-N-(2'-hydroxyethyl)-3-nitro-anilin



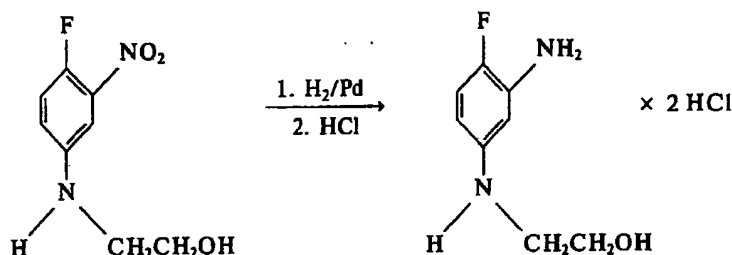
60,0 g (0,17 mol) N-(4-Fluor-3-nitro-phenyl)-N-(2'-hydroxyethyl)-toluolsulfonsäureamid werden mit 750 ml konzentrierter Salzsäure fünf Stunden lang auf 95 Grad Celsius erwärmt. Danach wird der Ansatz abgekühlt und mit Ammoniaklösung (33prozentig) neutralisiert. Das ausgefallene rote Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Toluol umkristallisiert. Man erhält 21,65 g (0,11 mol; 64 Prozent der Theorie) des Produkts in Form von roten Kristallen, die zwischen 62 und 63 Grad Celsius schmelzen.

CHN-Analyse:  $C_8H_9FN_2O_3$

berechnet: C 48,00, H 4,53, N 14,00, F 9,49%.

gefunden: C 48,00, H 4,60, N 13,97, F 9,67%.

### 3. Stufe: 2-Fluor-5-((2'-Hydroxyethyl)amino)-anilin-dihydrochlorid



20,0 g (10 mmol) 4-Fluor-N-(2'-hydroxyethyl)-3-nitro-anilin werden in 20 ml Ethanol mit 100 mg Palladium auf Aktivkohle (10prozentig) bei Raumtemperatur hydriert. Nach vollständiger Reaktion wird vom Katalysator abfiltriert, und die ethanolische Lösung wird auf ein kleines Volumen eingeeengt. Das Produkt wird mit Salzsäure (3molar in Ethanol) ausgefällt, abgesaugt und getrocknet. Man erhält 2,0 g (8,2 mmol); 82 Prozent der Theorie) eines grauen Pulvers.

CHN-Analyse:  $C_8H_{11}FN_2O \times 2HCl$

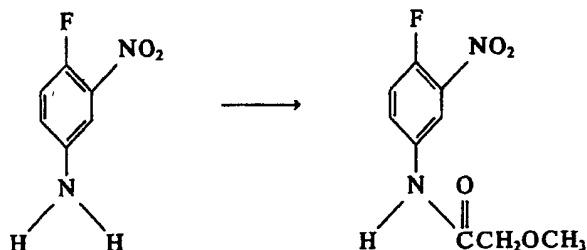
berechnet: C 39,52, H 5,39, N 11,52%.

gefunden: C 39,80, H 5,61, N 11,38%.

### Beispiel 4

#### 2-Fluor-5-((2-methoxyethyl)amino)-anilin

#### 1. Stufe: N-(4'-Fluor-3'-nitro-phenyl)-2-methoxy-essigsäureamid



31,2 g (0,2 mol) 4-Fluor-3-nitro-anilin werden in 300 ml Dioxan gelöst. Dann werden bei Raumtemperatur 27,0 g (23 ml, 0,25 mol) Methoxyacetylchlorid zugetropft. Die Temperatur der Mischung steigt dabei auf 40 Grad Celsius an. Sobald durch Dünnschichtchromatografie vollständiger Umsatz festgestellt wird, wird die Mischung auf 3 Liter Wasser gegossen. Der beigefarbene Niederschlag wird abgesaugt und aus 3 Liter Wasser umkristallisiert. Die so erhaltenen beigen Kristalle werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 39,4 g (86 Prozent der Theorie) des Produkts mit einem Schmelzpunkt von 112–113 Grad Celsius.

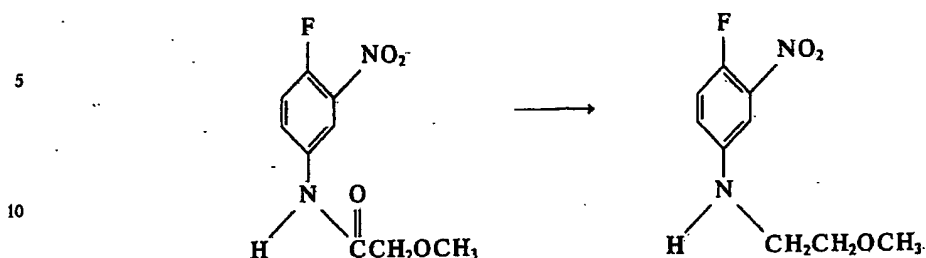
CHN-Analyse:  $C_9H_9FN_2O_4$

berechnet: C 47,37, H 3,98, N 12,28%.

gefunden: C 47,26, H 4,11, N 12,20%.



## 2. Stufe: 4-Fluor-N-(2'-methoxyethyl)-3-nitro-anilin



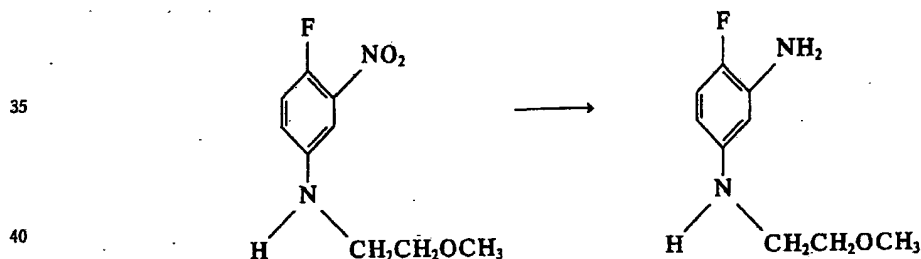
38,8 g (0,17 mol) N-(4'-Fluor-3'-nitro-phenyl)-2-methoxyessigsäureamid aus Stufe 1 werden in 220 ml Tetrahydrofuran über einem Molekularsieb (3 Angström) getrocknet. Die getrocknete Lösung wird filtriert und mit 12,86 g (0,34 mol) Natriumborhydrid versetzt. Nachdem die Wasserstoffentwicklung beendet ist, werden 72,4 g (64 ml; 0,51 mol) Bortrifluorid-etherat zugegeben. Die Mischung wird bei Raumtemperatur gerührt, bis mit Dünnschichtchromatografie vollständige Reaktion beobachtet wird. Danach werden 100 ml einer Mischung im Verhältnis 1 : 1 aus Tetrahydrofuran und Wasser langsam zugegeben. Das erhaltene Gemisch wird mit 60 ml Salzsäure (Dichte =  $1,09 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ ) angesäuert und mit Natriumhydrogencarbonat auf einen pH-Wert von sieben eingestellt. Das Produkt wird mit Diethylether extrahiert. Nach der Trocknung der Etherphase über Magnesiumsulfat wird der Diethylether abgedampft. Das zurückbleibende Öl kristallisiert aus einem Gemisch aus Ethanol und Wasser aus. Man erhält 31,4 g (86 Prozent der Theorie) rote Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 68–69 Grad Celsius.

CHN-Analyse:  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{FN}_2\text{O}_3$

berechnet: C 50,47, H 5,18, N 13,08%.

gefunden: C 50,50, H 5,19, N 13,08%.

## 3. Stufe: 2-Fluor-5-((2-methoxyethyl)amino)-anilin



2,1 g (10 mmol) 4-Fluor-N-(2'-methoxyethyl)-3-nitro-anilin aus Stufe 2 werden in 20 ml Ethanol mit 100 mg Palladium auf Aktivkohle (10prozentig) hydriert. Nach 1 Stunde wird der Ansatz über Kieselgur filtriert. Nach dem Abdampfen des Ethanols bleiben 0,5 g (28 Prozent der Theorie) eines braunen Öls zurück.

CHN-Analyse:  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{FN}_2\text{O}$

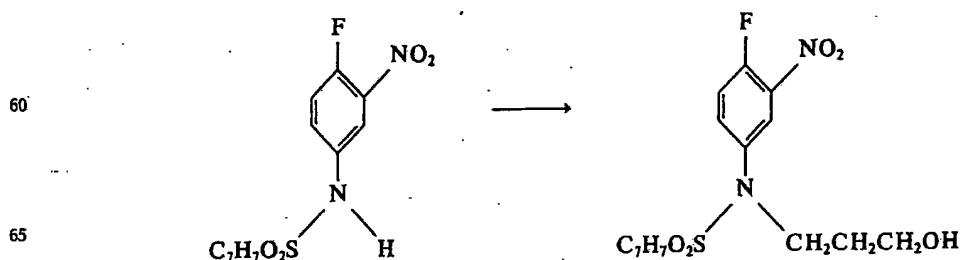
berechnet: C 58,68, H 7,11, N 15,21%.

gefunden: C 58,69, H 7,24, N 15,21%.

## Beispiel 5

## 2-Fluor-5-((3'-hydroxypropyl)amino)-anilin

## 1. Stufe: N-(4-Fluor-3-nitro-phenyl)-N-(3'-hydroxypropyl)-toluolsulfonsäureamid



15,5 g (50 mmol) N-(4-Fluor-3-nitro-phenyl)-toluolsulfonsäureamid werden in 100 ml Natronlauge (0,5 N) ge-

# OS 37 24 642

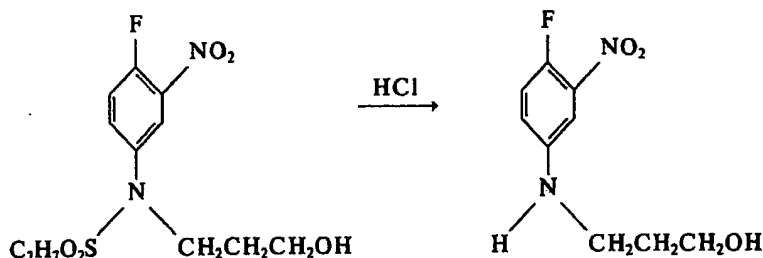
löst und auf 60 Grad Celsius erwärmt. Bei dieser Temperatur werden 34,7 g (21,6 ml; 0,25 mol) 3-Brom-1-propanol zugetropft. Der pH-Wert der Lösung wird durch tropfenweisen Zusatz von 30prozentiger Natronlauge bei einem Wert von 11 gehalten. Nach sieben Stunden Reaktionszeit wird der beige Niederschlag abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 14,0 g (38 mmol; 76 Prozent der Theorie) eines beigen, kristallinen Produkts mit einem Schmelzpunkt von 115 bis 117 Grad Celsius.

CHN-Analyse:  $C_{16}H_{17}FN_2O_5S$

berechnet: C 52,17, H 4,69, N 7,60%.

gefunden: C 51,54, H 4,75, N 7,40%.

## 2. Stufe: 4-Fluor-N-(3'-hydroxypropyl)-3-nitro-anilin



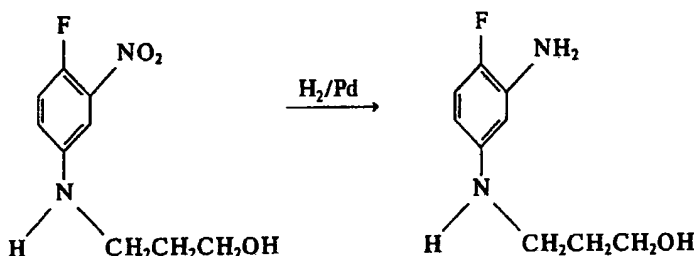
15,0 g (40,7 mmol) N-(4-Fluor-3-nitro-phenyl)-N-(3'-hydroxypropyl)-toluolsulfonsäureamid werden mit 160 ml konzentrierter Salzsäure zwei Stunden lang auf 90 Grad Celsius erwärmt. Danach wird der Ansatz abgekühlt, filtriert und mit Ammoniaklösung langsam neutralisiert. Es scheidet sich ein rotes Öl ab, das mit Diethylether extrahiert wird. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 6,58 (76 Prozent der Theorie) eines rotbraunen Öls.

CHN-Analyse:  $C_9H_{11}FN_2O_3$

berechnet: C 50,47, H 5,18, N 13,08%.

gefunden: C 50,22, H 5,20, N 12,70%.

## 3. Stufe: 2-Fluor-5-((3'-hydroxypropyl)amino)-anilin



2,14 g (10 mmol) 4-Fluor-N-(3'-hydroxypropyl)-3-nitro-anilin werden in 40 ml Ethanol unter Zusatz von 100 mg Palladium auf Aktivkohle (10prozentig) bei Raumtemperatur hydriert. Nach vollständiger Reaktion wird vom Katalysator abfiltriert. Nach dem Abdampfen des Ethanols bleiben 1,63 g (89 Prozent der Theorie) eines braunen Öls zurück.

CHN-Analyse:  $C_9H_{13}FN_2O$

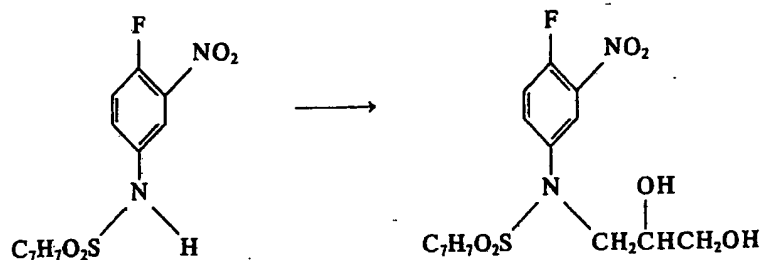
berechnet: C 58,68, H 7,11, N 15,21%.

gefunden: C 58,42, H 7,39, N 14,42%.

## Beispiel 6

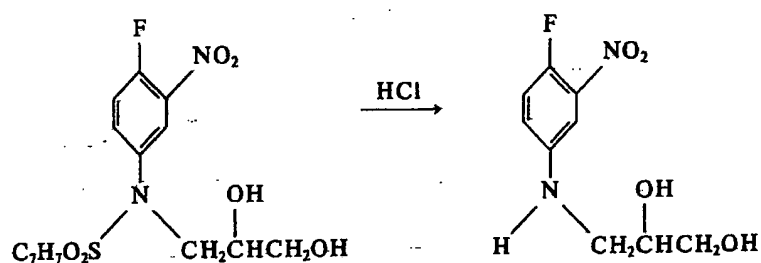
### 2-Fluor-5'-((2',3'-dihydroxypropyl)amino)-anilin

#### 1. Stufe: N-(4-Fluor-3-nitro-phenyl)-N-(2',3'-dihydroxy-propyl)-toluolsulfonsäureamid



3,1 g (10 mmol) N-(4-Fluor-3-nitro-phenyl)-toluolsulfonsäureamid werden in 20 ml Natronlauge (0,5 N) bei 60 Grad Celsius mit 4,4 g (4,18 ml; 50 mmol) 3-Chlor-1,2-propandiol versetzt. Der pH-Wert der Lösung wird durch tropfenweisen Zusatz von 30prozentiger Natronlauge bei einem pH-Wert um 11 gehalten. Nach 3 Stunden Reaktionszeit wird abgekühlt. Der gelb-beige Niederschlag wird abgesaugt, mit Natronlauge (0,5 N) und mit Wasser gewaschen. Nach der Kristallisation aus einem Gemisch von Wasser und Ethanol im Verhältnis 2 : 1 schmilzt das Produkt zwischen 72 und 78 Grad Celsius.

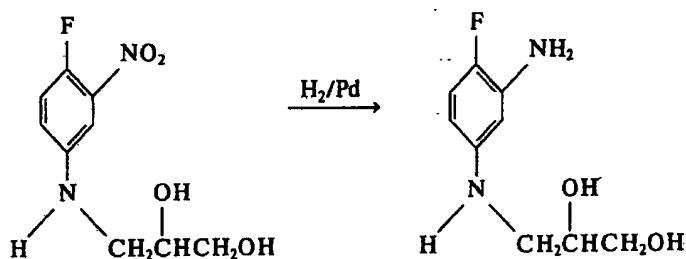
## 2. Stufe: 4-Fluor-N-(2',3'-dihydroxypropyl)-3-nitro-anilin



7,68 g (20 mmol) N-(4-Fluor-3-nitro-phenyl)-N-(2',3'-dihydroxypropyl)-toluolsulfonsäureamid (Produkt aus Stufe 1) werden mit 100 ml konzentrierter Salzsäure (Dichte 1,19) zwei Stunden lang auf 80 Grad Celsius erwärmt. Die gelbe Lösung wird filtriert und dann mit konzentrierter Ammoniaklösung neutralisiert. Das Produkt wird mit Essigsäureethylester extrahiert. Nach der Trocknung über Magnesiumsulfat und dem Eindampfen des Lösungsmittels erhält man ein rotes Öl, das langsam kristallisiert. Die erhaltene Kristallmasse wird auf 100 ml Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 2,8 g (61 Prozent der Theorie) roter Kristalle, die zwischen 96 und 98 Grad Celsius schmelzen.

CHN-Analyse:  $C_9H_{11}FN_2O_4$   
 berechnet: C 46,96, H 4,82, N 12,17%.  
 gefunden: C 46,95, H 4,89, N 11,97%.

## 3. Stufe: 2-Fluor-5-((2',3'-dihydroxypropyl)amino)-anilin



2,3 g (10 mmol) 4-Fluor-N-(2',3'-dihydroxypropyl)-3-nitro-anilin (Produkt aus Stufe 2) werden mit 100 mg Palladium auf Aktivkohle (10prozentig) in 50 ml Ethanol hydriert. Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme wird vom Katalysator abfiltriert. Nach dem Abdestillieren des Ethanols bleiben 1,9 g (95 Prozent der Theorie) eines braunen Öls zurück.

CHN-Analyse:  $C_9H_{13}FN_2O_2$   
 berechnet: C 53,99, H 6,55, N 13,99%.  
 gefunden: C 53,16, H 6,80, N 13,38%.

# OS 37 24 642

## Beispiele für Haarfärbemittel

### Beispiel 7—16

#### Haarfärbelösungen

5

Es werden jeweils 50 g eines Haarfärbemittels bestehend aus

0,18 g	Kupplersubstanz der allgemeinen Formel (I), wie in Tabelle 1, Spalte 2 angegeben	10
0,10 g	Entwicklersubstanz, wie in Tabelle 1, Spalte 1 angegeben	
10,00 g	Laurylalkohol-diglykolethersulfat, Natriumsalz (28prozentige wäßrige Lösung)	
10,00 g	Isopropanol	
10,00 g	Ammoniak (25prozentige wäßrige Lösung)	
0,30 g	Ascorbinsäure	15
69,42 g	Wasser, vollentsalzt	
100,00 g		

unmittelbar vor dem Gebrauch mit 50 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt und auf gebleichtes Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten wird das Haar mit Wasser gespült, shamponiert, nochmals mit Wasser gespült und anschließend getrocknet. Es hat die in der nachfolgenden Tabelle 1, Spalte 3 angegebene Färbung angenommen.

20

Tabelle 1

Beispiel	Entwicklersubstanz	Kupplersubstanz der Formel (I)	Färbung	25
7	2,5-Diamino-toluol	2-Fluor-5-(methylamino)-anilin	dunkelblau	30
8	2,5-Diamino-toluol	5-(Ethylamino)-2-fluor-anilin	dunkelblau	
9	1,4-Diamino-toluol	2-Fluor-5-((2'-hydroxyethyl)amino)-anilin	dunkelblau	
10	2,5-Diamino-toluol	2-Fluor-5-((2'-hydroxyethyl)amino)-anilin	dunkelblau	
11	4-Amino-phenol	2-Fluor-5-((2'-hydroxyethyl)amino)-anilin	rot	
12	4-Amino-m-kresol	2-Fluor-5-((2'-hydroxyethyl)amino)-anilin	hellrot	35
13	2,5-Diamino-toluol	2-Fluor-5-((2',3'-dihydroxypropyl)amino)-anilin	blau	
14	1,4-Diamino-benzol	2-Fluor-5-((3'-hydroxypropyl)amino)-anilin	blau	
15	2,5-Diamino-toluol	2-Fluor-5-((2'-methoxyethyl)amino)-anilin	dunkelblau	
16	4-Amino-phenol	2-Fluor-5-((2'-methoxyethyl)amino)-anilin	rot	

### Beispiel 17

40

#### Haarfärbemittel in Cremeform

0,8 g	2-Fluor-5-((2'-hydroxyethyl)amino)-anilin-dihydrochlorid	45
4,6 g	2-(2',5'-Diamino-phenyl)-ethanol-sulfat	
1,7 g	Resorcin	
0,3 g	Natriumsulfit, wasserfrei	
3,5 g	Laurylalkohol-diglykolethersulfat, Natriumsalz (28prozentige wäßrige Lösung)	
15,0 g	Cetylalkohol	50
4,0 g	Ammoniak (25prozentige wäßrige Lösung)	
70,1 g	Wasser, vollentsalzt	
100,0 g		

50 g des vorstehenden Haarfärbemittels werden unmittelbar vor der Anwendung mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (6prozentig) gemischt und 30 Minuten lang bei 40 Grad Celsius auf ergraute Naturhaare einwirken gelassen. Danach wird die Färbemasse mit Wasser ausgespült, das Haar wird shamponiert, mit Wasser gespült und getrocknet. Es ist in einem Schwarzton gefärbt.

60

65

## Beispiel 18

## Haarfärbelösung

5	0,05 g	2-Fluor-5-((2'-hydroxyethyl)amino)-anilin-dihydrochlorid
	0,60 g	2,5-Diamino-benzylalkohol-sulfat
	0,50 g	Resorcin
	0,10 g	3-Amino-phenol
	10,00 g	Laurylalkohol-diglykolethersulfat, Natriumsalz (28prozentige wäßrige Lösung)
10	10,00 g	Isopropanol
	0,30 g	Natriumsulfit, wasserfrei
	10,00 g	Ammoniaklösung (25prozentige wäßrige Lösung)
	68,45 g	Wasser, vollentsalzt
	<u>100,00 g</u>	

15

## Beispiel 19

## Haarfärbegel

20	1,15 g	2-Fluor-5-((2'-hydroxyethyl)amino)-anilin-dihydrochlorid
	0,50 g	4-Amino-phenol
	0,30 g	Ascorbinsäure
	15,00 g	Ölsäure
25	7,00 g	Isopropanol
	9,00 g	Ammoniak (25prozentige wäßrige Lösung)
	67,05 g	Wasser vollentsalzt
	<u>100,00 g</u>	

30

50 g des vorstehenden Haarfärbemittels werden unmittelbar vor der Anwendung mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (6prozentig) gemischt und auf gebleichtes Naturhaar aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten bei 40 Grad Celsius wird die Färbemasse mit Wasser ausgespült. Das Haar ist nach Shampooen, Spülen mit Wasser und Trocknen bordeaux-rot eingefärbt.

35

Alle Prozentangaben dieser Anmeldung stellen, soweit nicht anders angegeben, Gewichtsprocente dar.

40

45

50

55

60

65